

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 11 月 14 日 (14.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/091487 A1

(51) 国際特許分類: H01L 33/00, H01S 5/022, C09K 11/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/04349

(22) 国際出願日: 2002 年 5 月 1 日 (01.05.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-135116 2001 年 5 月 2 日 (02.05.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 関西ティー・エル・オー株式会社 (KANSAI TECHNOLOGY LICENSING ORGANIZATION CO., LTD.) [JP/JP]; 〒600-8813 京都府 京都市 下京区中堂寺南町 17 京都リサーチパークサイエンスセンタービル 1 号館 2 階 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

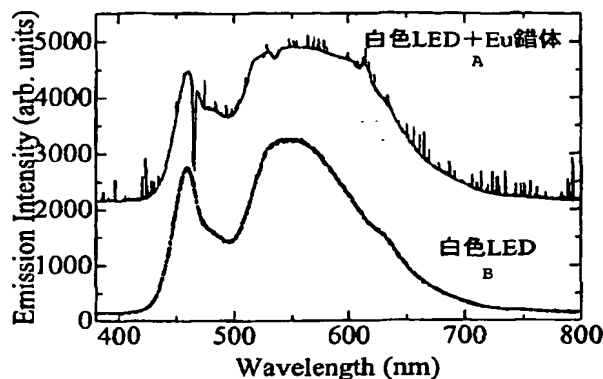
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 島田 順一 (SHIMADA, Junichi) [JP/JP]; 〒607-8112 京都府 京都市 山科区小山中の川町 3 1-3 Kyoto (JP). 川上 養一 (KAWAKAMI, Yoichi) [JP/JP]; 〒525-0029 滋賀県 草津市 下笠町 6 6 5-6 Shiga (JP). 藤田 茂夫 (FUJITA, Shigeo) [JP/JP]; 〒612-0854 京都府 京都市 伏見区桃山町島津 4 7-3 5 Kyoto (JP). 長谷川 靖哉 (HASEGAWA, Yasuchika) [JP/JP]; 〒560-0055 大阪府 豊中市 柴原町 3-2-2 2-1 0 2 Osaka (JP). 柳田 祥三 (YANAGIDA, Shozo) [JP/JP]; 〒666-0133 兵庫県 川西市 築台 2-1 0-1 3 Hyogo (JP). 和田 雄二 (WADA, Yuji) [JP/JP]; 〒560-0005 大阪府 豊中市 西緑丘 2-2-6-6 4 3 Osaka (JP).

(74) 代理人: 小林 良平 (KOBAYASHI, Ryohei); 〒600-8091 京都府 京都市 下京区東洞院通四条下ル元悪王子町 37 豊元四条烏丸ビル 7 階 小林特許商標事務所 Kyoto (JP).

[続葉有]

(54) Title: LIGHT EMITTING APPARATUS

(54) 発明の名称: 発光装置



A...WHITE LED + Eu COMPLEX
B...WHITE LED

(57) Abstract: A high-practicality light emitting apparatus which realizes a white LED high in color rendering performance, and uses a rare-earth complex more widely as a high-efficiency wavelength conversion light emitting device, wherein a rare-earth element, especially a specific complex centered around Eu (europium) ion is carried on a transparent solid carrier such as polymer and plastics, and the rare-earth /complex is excited by an InGaN blue light emitting diode or semiconductor laser using the diode luminous layer to thereby produce a complex light emitting apparatus. A combination of the blue light emitting diode, a YAG yellow phosphor and the red light of the Eu complex gives a high-color-rendering white light source. A combination of the semiconductor laser and plastics containing the complex can be widely used for automobile parts as a light-weight/compact and long-life luminous element.

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EF, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、第1に、演色性の高い白色LEDを実現する。また、より広く、希土類錯体を高効率の波長変換発光デバイスとして利用した実用性の高い発光装置を提供することを目的として成されたものである。このような目的は、希土類、特にEu（ユーロピウム）イオンを中心イオンとした特定の錯体を、ポリマー、プラスチック等の透明固体担体に担持させ、その希土類錯体をInGa系青色発光ダイオード又はその発光層を利用した半導体レーザで励起することにより、複合発光装置とすることにより達成される。同青色発光ダイオードとYAG黄色蛍光体と同Eu錯体の赤色光の組み合わせは、演色性の高い白色光源となる。また、同半導体レーザと同錯体を含有するプラスチックとの組み合わせは、軽量・コンパクト且つ長寿命の発光体として、自動車部品等に広く利用することができる。

明 細 書

発光装置

技術分野

本発明は、希土類錯体から成る有機蛍光体を含む波長変換物質と、それを励起する発光ダイオード又は半導体レーザとを組み合わせた発光装置に関する。

背景技術

発光ダイオード(LED)の特徴の一つは、単色性が高い(すなわち、スペクトルピークの半値幅が狭い)ことである。この特徴を利用して、赤(R) 緑(G) 青(B) 色からなるLED発光体を平面上に縦横に配列実装したフルカラー表示装置は既に広く用いられている。この場合、RGB各色の強度比により表示色を任意に制御している。

しかし、表示装置としてではなく、照明装置としてみた場合、LEDには未だ多くの問題が残されている。上記のように、RGBのLED発光体を配列した装置を使用し、RGB各色の強度比を適宜に設定することにより白色光を得ることもできるが、照明装置としてみた場合、従来の照明装置である白熱電球や蛍光灯と比較すると、(1)装置が大がかりになる、(2)RGB各色を独立に制御しなければならない、(3)「演色性」が悪い、等の問題がある。

ここで「演色性」とは、光源で物体を照明したときに物体がどのような色に見えるかという、その光源の性質のことをいう。照明装置における演色性の重要性に鑑み、CIE (Commission Internationale de l'Eclairage、国際照明委員会)は1964年に演色性評価方法を定めた。これによると、評価対象光源の色温度によって選ぶことのできる基準光源のシリーズを定め、その基準光源と評価対象光源とで規定の試験色を照明したときの色ずれから演色評価数Raが定められるようになっている。演色評価数Raは0~100の値をとり、100のときに評価対象光源は色の見え方において基準光源と一致する。基準光源としては、色温度5000K以下は完全放射体を、5000Kを超えるときは昼光の分光分布の計算値(合成昼光という)を用い

る。試験色としては、一般用として、所定の分光反射率を有する8色が選ばれており、これにより計算される演色評価数は平均演色評価数と呼ばれる。その他に、特殊目的用として7色が選ばれており、その中には、日本人の肌色が含まれている。これにより計算される演色評価数は特殊演色評価数と呼ばれる。更に詳しくは、「照明工学」（社団法人電気学会編、オーム社刊、p. 36から）を参照されたい。

演色性評価の際に完全放射体の光を基準とするのは、自然光（太陽光）が完全放射体の光に近いからである。完全放射体の発する光には、各波長の光が連続的に含まれる。対象物の色合いは、対象物の波長毎の光反射率（分光反射率）により決定されるので、照明光（発光体）の分光分布において各波長の光が連続的に含まれ、かつ、その強度分布が完全放射体のそれに近いものであれば、対象物の色の見え方は自然光下でのそれに近いものとなる。しかし、RGBで構成したLED白色発光体は、たとえ各色の強度比を調節することにより総体として白色光を発光させたとしても、その分光分布は連続的ではなく、R（赤）、G（緑）、B（青）の3波長の箇所のみ狭い幅のピークを持つ不連続なものである。この不連続性ゆえ、RGB-LED発光体は照明装置として十分な演色性を持つことができない。

単一のLEDを用いた白色照明用光源としては、現在、窒化ガリウム系青色LEDをYAG蛍光体で覆った（或いは塗布した）ものが考案されている（特開平5-152609公報参照）。これは、窒化ガリウム系青色LEDのInGaN活性層からの青色光（波長460nm）を用いてYAG蛍光体を光励起し、その蛍光体からの蛍光である黄色発光とLEDからの青色との混色により白色光を得るというものである。

第1図に、YAG蛍光体を塗布した窒化ガリウム系青色LEDからなる白色LED（相関色温度：6500K）のスペクトルと、標準光D₆₅（相関色温度：6504K）のスペクトルを示す。ここで標準光D₆₅とは、色温度6504Kの昼光を代表する演色評価用標準光であり、自然昼光分光分布の実測値の統計処理によってCIEにより定められたものである。白色LEDのスペクトル分布は、演色評価用標準光Dと比較して、紫色～青紫領域、青緑～緑色領域及び赤色領域のスペクトル分布が低くなっている。第2図に白色LEDの演色評価数を示しているが、スペクトル分布に対応して、青紫、緑及び赤色の特殊演色評価数が劣っていることがわかる。従って、応用する分野によって必要とされる

スペクトル成分を何らかの形で補強し、対象物の演色性を高める必要がある。

一例として、医療応用分野に関して述べる。2000年9月11日、京都府立与謝の海病院において、白色LED照明装置を用いた世界で初めての外科手術（慢性腎不全患者に対する内シャント造設術）を行い、成功した。この照明装置は、YAG蛍光体を塗布した窒化ガリウム系青色LEDからなる白色LEDチップをアレイ状に並べて発光体パネルとし、これをプラスチックゴーグルに実装して作製したものである。この手術は、バッテリー駆動下で充分の照度を得て行われたもので、外科医が装着可能なハンディな照明機器として白色LEDの有用性を実証したものである。

しかし上記手術の際、白色LEDの演色性について、例えば動脈（鮮明な赤色）と静脈（黒っぽい赤色）の血管（黒っぽい赤色）が見分けにくいということが指摘された。このことは、用いられた白色LEDの赤色領域での演色性に問題があるためであり、597～640nmの赤みがあったオレンジ色や640～780nmの赤色領域のスペクトルを強くすることで解決することができると考えられる。

赤色領域のスペクトルを強くする手段としては、AlGaInP系LED或いはAlGaAs系LEDを白色LEDチップの中に平面上に縦横に分布させることがまず考えられる。しかし、発光スペクトルを放射面内で均等に混ぜ合わせるためには、チップの実装をできるだけ密に均等に分布させたり、LED発光体パネル表面に拡散板を実装したりする必要がある。しかも、白色LED（YAG蛍光体塗布－窒化ガリウム系青色LED）と赤色LED（AlGaInP系LED或いはAlGaAs系LED）の強度を独立に制御しなくてはならない。

上記問題を生じることなく赤色領域のスペクトルを強くする最も簡単な方法は、現状の白色LEDに赤色領域にて発光する蛍光体を塗布することである。しかし、広く一般に使用される照明装置を対象とする場合、その赤色蛍光体としては高効率でしかも安定性が高いことが必須の要件となる。しかも、加工性が高い点や、人体に対して有毒な成分を含んでおらず、投棄されても地球環境を汚染するような物質を含んでいない点も重要な要件である。

赤色領域の蛍光体として、例えばローダミン等の有機分子材料を用いれば高い発光効率が得られるが、光照射により容易に分解・退光が生じるため実用に適さない。ZnCdS:Ag系及びY₂O₃S:Eu系蛍光体はテレビのブラウン管赤色蛍光体（電子線励起）として用いられており、紫外域のLED光源（360～380nm）で比較的高い赤色変換が

得られる。しかしながら、青色励起では十分な変換効率が得られないため、現在用いられている白色LED（YAG蛍光体塗布—窒化ガリウム系青色LED）と組み合わせることはできない。現状の紫外LEDの発光効率が青色LEDと比較して格段に低い点を考えると、これも実用的な組み合わせとはならない。しかも、これら蛍光体は真空中に封じ切られていたブラウン管内でのみ長期安定性が得られるのであって、大気中の環境では吸湿が生じ、光化学反応が加速され、蛍光体の劣化が発生するという問題が生じる。これを解決するための封止技術は未だ開発されていない。さらに、ZnCdS:Ag系はCdを含んでおり、環境への影響が危惧される。

このようなことを考えると、現状の白色LEDと組み合わせ可能な赤色蛍光体に関しては、これまで開発されてきた蛍光体は種々の問題をかかえている。

従来、無機酸化物や無機硫化物等の物質中にEu（ユーロピウム）、Tb（テルビウム）やTm（ツリウム）等の希土類金属を添加することで種々の蛍光材料が開発されてきた。しかし、従来、量子物理学のエネルギーギャップ理論より、「希土類金属は有機媒体の中では発光しにくい」とされ、実際、近年までプラスチック系などの有機媒体中での希土類金属の発光効率は非常に低かった。

これに対し、本件発明者の一部はエネルギーギャップ理論の再検討から始めることにより、1995年に世界で初めて、有機媒体中で発光可能なネオジウム等の希土類金属の一群の錯体の設計に成功した（長谷川靖哉、「有機媒体中で光らないネオジウムをどのように光らせるか？」、化学と工業，第53巻(2000)第2号，pp.126-130）。これらの一部については特許出願も行った（PCT/JP98/00970=W098/40388公報、特願平10-238973=特開2000-63682公報、特願平11-62298=特開2000-256251公報）。

これら錯体は、350℃という高温においても安定であり光劣化が生じにくく、有機化合物は熱や光照射によって劣化が生じやすいという従来常識を覆すものである。また、プラスチックやポリマーという樹脂系のホスト材料との親和性も高く、容易な加工性と相まって次世代の光素子となることが期待されている。

本発明は、まずは前記の演色性の高い白色LEDを実現するために、これら錯体中の特にその目的に適した物質を選択して利用したものであり、InGaIn系発光層を有する発光ダイオード或いは半導体レーザを、希土類イオンの有機金属錯体、或いは、これら金属錯体を含むナノサイズのホスト—ゲスト複合体、或いはこれら金属錯体又

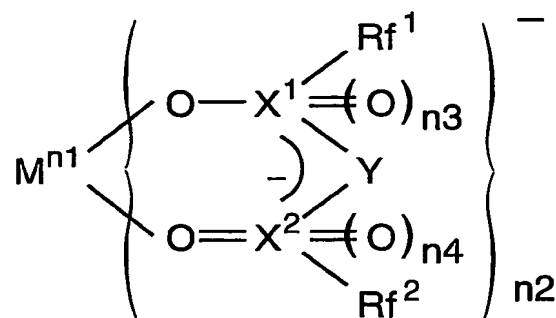
は複合体を含む透明ポリマーで覆うことにより、高演色性照明用白色LEDを実現したものである。

しかし本発明の射程はそれに止まらない。本件発明者らは、上記希土類錯体の励起光の波長範囲がきわめて狭いことから、それが高効率の波長変換発光デバイスとなり得ることに着目した。すなわち、上記希土類錯体と、同様に発光波長範囲が比較的狭い発光ダイオード、又は発光波長幅が同様にきわめて狭い半導体レーザと組み合わせることにより、総体として非常に高効率かつ高輝度の発光装置として利用し得ることに想到した。しかも、発光ダイオード又は半導体レーザは非常に小型である上、希土類錯体はプラスチックやポリマーとの親和性が良いことから、小型軽量かつ高寿命の各種発光装置として実用上広い応用範囲を有することに思い至り、本発明を世に出すこととしたものである。

発明の開示

従って、本発明に係る発光装置の基本的構成は、下記構造式を有する希土類錯体群の中の1種又は2種以上を含む透明固体担体と、該錯体の中心イオンのf-f遷移に対応する励起光を発する発光ダイオード又は半導体レーザとを組み合わせたことを特徴とするものである。

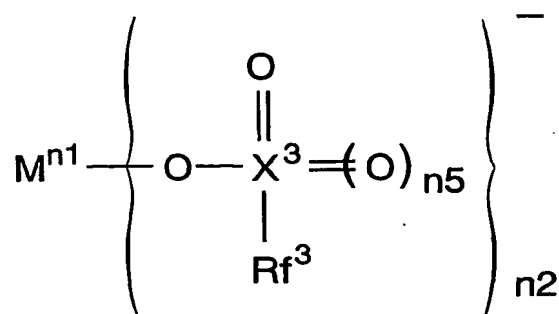
一般式(I)



(この式において、Mは希土類原子を示し、n1は2又は3を示す。n2は2、3又は4を示す。Rf¹及びRf²は、同一又は異なって水素原子を含まないC₁~C_nの脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まないヘテロ環基を示し；X¹及びX²は、同一又は異なってIVA族原子、窒素を除くVA族原子、酸素を除くVIA族原子

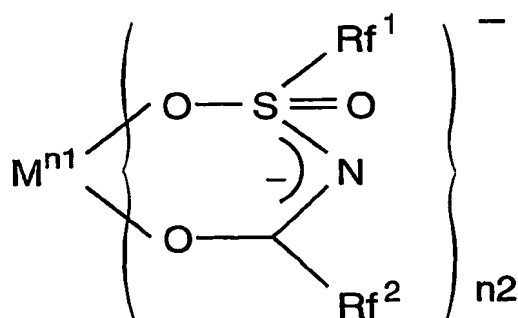
のいずれかを示し、 n_3 及び n_4 は、0又は1を示す。 Y は、 $C-Z'$ (Z' は重水素、ハロゲン原子又は水素原子を含まない $C_1\sim C_{22}$ の脂肪族基を示す)、 N 、 P 、 As 、 Sb 又は Bi を示す。但し、 X^1 が炭素原子のとき n_3 は0であり、 X^1 が炭素原子のとき n_4 は0であり、 X^1 と X^2 とが同時に炭素原子の場合、 Rf^1 、 Rf^2 の少なくとも一方は水素原子を含まない芳香族基である。)

一般式(II)



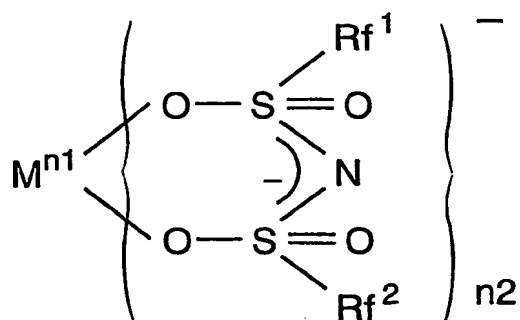
(この式において、M、n1及びn2は前記に定義された通りである。Rf³は水素原子を含まないC₁~C₂₂の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まないヘテロ環基を示し；X³は、炭素を除くIVA族原子、窒素を除くVA族原子、酸素を除くVIA族原子のいずれかを示す。n5は0又は1を示す。)

一般式(III)



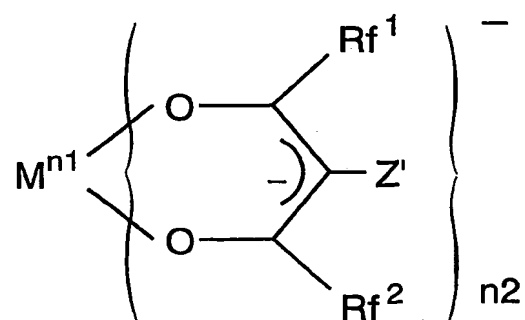
(この式において、 M 、 Rf^1 、 Rf^2 、 $n1$ 及び $n2$ は前記に定義された通りである。)

一般式(IV)



(この式において、M、Rf¹、Rf²、n₁及びn₂は前記に定義された通りである。)

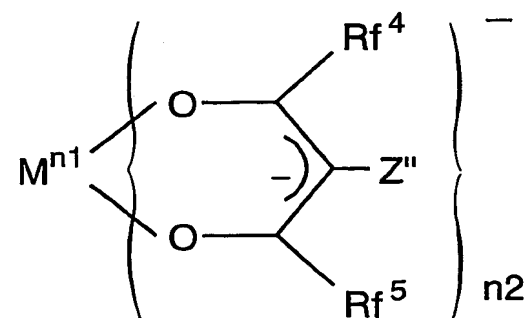
一般式(V)



(この式において、M、Rf¹、Rf²、n₁、n₂及びZ'は前記に定義された通りである。)

)

一般式(VI)



(この式において、M、n₁及びn₂は前記に定義された通りである。Z''は、水素原子又はZ' (Z'は前記に同じ)を示す。Rf⁴及びRf⁵は、同一又は異なって水素原子を含まないC₁~C₂₂の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まな

いヘテロ環基を示す。)

上記の水素原子を含まない $C_1 \sim C_{10}$ の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基、水素原子を含まないヘテロ環基、及び X^1 、 X^2 、 X^3 の具体例は、特開2000-63682公報の[0031]～[0037]に記載されているので、そちらを参照されたい。また、上記錯体の合成法についても、同公報の[0047]～[0067]に記載されている。

なお、これらの希土類錯体の中では、Rf1、Rf2がC1又はC2程度までのものが後述の透明固体担体であるプラスチックやポリマーとの親和性の点で良好であり、その中でも特に CF_3 又は CF_2CF_3 が安定なポリマーを生成する。

上記希土類錯体を励起する発光体としては、一般式 $In_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) で表される発光層を有する窒化物半導体発光ダイオード又はそれを用いた半導体レーザとする。この成分変数 x を変化させることにより、各種希土類イオンのf-f遷移の励起光を任意に生成することができ、上記希土類錯体の中心イオンに対して効率の高い励起を行うことができる。

上記透明固体担体として最も一般的に使用できるのは、透明な樹脂である。樹脂は非常に軽量であり、加工性に優れているため、本発明に係る発光装置の応用範囲が非常に広がる。透明樹脂としては、上記特開2000-63682公報の[0069]に記載されたポリマーマトリクスを使用することができる。また、上記Eu錯体を透明樹脂に分散させる方法は、同公報の[0070]に記載されている。

透明固体担体としては、上記のように希土類錯体を透明樹脂に直接混入したものではなく、一旦平均粒径がナノサイズの(ホスト-ゲスト)複合体に担持させた後、そのナノサイズ(ホスト-ゲスト)複合体を透明樹脂に混入したり、それを含有する液体を透明容器に入れたものも使用することもできる。希土類錯体を担持させたナノサイズ(ホスト-ゲスト)複合体の種類及び製造方法については、特開2000-256251公報に詳細に記載されている。

希土類錯体とは、希土類元素の2価、3価又は4価のイオンを中心イオンとして上記各種配位子を含む有機錯体であり、本発明ではこの中心イオンが後述の光励起・光放出を行うことにより、光学材料として機能する。

希土類元素は周期表III族に属するスカンジウムSc(原子番号21)、イットリウムY(原子番号39)及びランタノイド(原子番号57～71:ランタンLa, セリウムCe, プ

ラセオジムPr, ネオジムNd, プロメチウムPm, サマリウムSm, ユーロピウムEu, ガドリニウムGd, テルビウムTb, ジスプロシウムDy, ホルミウムHo, エルビウムEr, ツリウムTm, イッテルビウムYb, ルテチウムLu) の17元素の総称である。希土類元素は酸化数3の化合物が一般に安定であるが, Ceでは4価, Sm, Eu, Ybなどでは2価をもつものもある。原子構造からみると, Sc及びYの前2元素は3d殻が充たされてゆく主遷移元素であり、ランタノイド15元素は4f殻が充たされる内遷移元素である。ランタノイドは $(n-2)f^{0\sim14}(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{0\sim2}ns^2$ (nは6又は7)の基底電子配置をもつ。

希土類元素は多くの錯体を作ることが知られているが、錯体内においては希土類元素の遷移殻のエネルギー準位が分裂し、種々のエネルギー準位が生じる。希土類元素とその周辺の配位子を適切に選択することにより、この4f殻内のエネルギー準位間の遷移 (f-f遷移) が実用上、有用な光学材料となり得ることを見いだしたのが前記先行出願である。

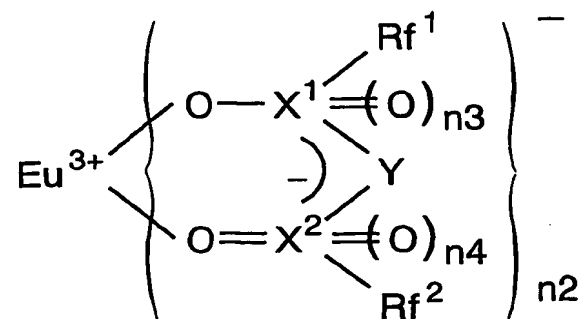
本件発明はその実用化を更に進めるべく、その励起手段を教示するとともに、その具体的応用を明確にしたものである。すなわち、上記希土類錯体光学材料を波長変換素子として捉え、その入力として発光ダイオード又は半導体レーザを用いることとした。そして、具体的な光学素子・光学部品として使用可能とするために、上記希土類錯体を透明な固体媒体 (担体) に担持させた。

発光ダイオードは、その発光波長範囲が比較的狭い。一方、上記希土類錯体は、励起が専らその中心イオンである錯体イオンの特定軌道のf-f遷移によるため、励起波長の範囲が極めて狭い (1 nm以下)。従って、発光ダイオードの発光波長をその錯体の励起波長に合わせることで、発光ダイオードのエネルギーを効率よく錯体の励起に使用し、波長変換して、より長波長の光として放出させることができる。ここで、発光ダイオードの発光波長範囲は希土類錯体の励起波長範囲ほどには狭くないため、発光ダイオードの光の一部は励起には使用されない。従って、本発明に係る発光ダイオードと希土類錯体物質 (の担体) の組合せによる発光装置では、発光ダイオードの光と希土類錯体の蛍光とが混合した光を放出することとなる。

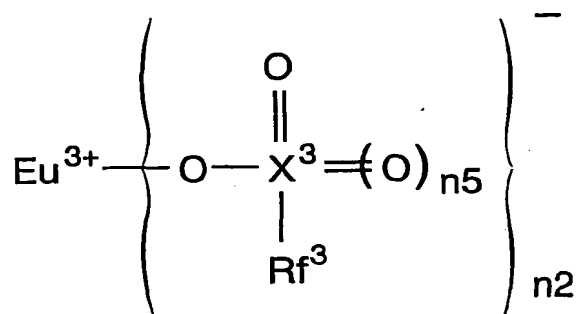
これを前述の高演色性白色LEDに利用しようとするのが本発明のもう一つの目的であり、その際には希土類元素としてユーロピウム (Eu) を用いる。Euを用いた場合

の上記各錯体の構造式は次の通りとなる。

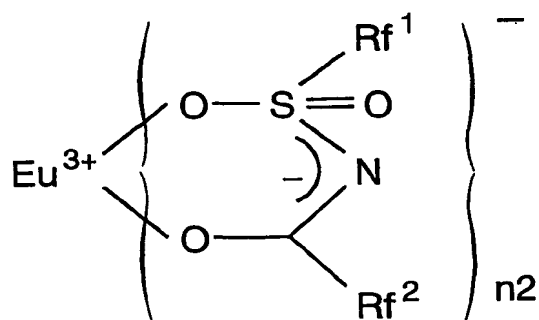
構造式 (Ie)



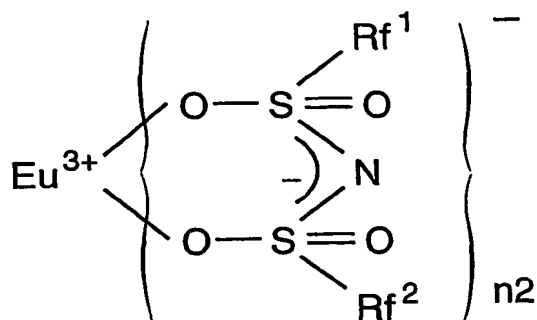
構造式 (IIe)



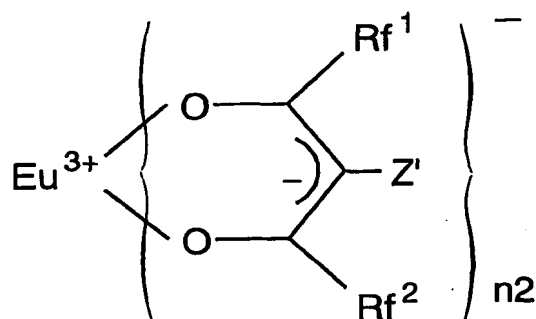
構造式 (IIIe)



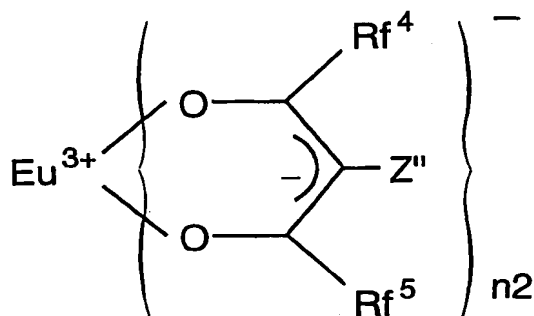
構造式 (IVe)



構造式 (Ve)



構造式 (VIe)



(上記構造式におけるRf1、Rf2等は上記一般式(I)～(VI)において説明したものと同じである。)

Euはランタノイドに属する原子番号63の元素であり、その3価イオンEu³⁺は、配位子の設計を適切に行うことにより、f-f遷移の励起エネルギーを波長394、420、465nm付近(いずれも青色)に、放射エネルギーを波長600～700nm付近(赤色光)にすることができる。このうち、波長394nmにおける励起は特に発光効率が高い。

なお、本明細書（請求項を含む）において特定の波長の値（例えば「394nm」）を挙げたとき、その値の前後にはその物理的性質又は測定技術に応じた幅が存在することは当然である。例えば、その波長が希土類錯体の励起光の波長を指す場合、その幅は物理化学的には配位子の種類によらず前後1nm以下の狭いものであるが、測定技術等を考慮すると数nm程度の幅を含むものとなる。また、蛍光発光の波長に関しては、物理化学的に多数の準位間遷移の放出を含む場合があるため、その幅は10nm以上に及ぶ場合がある。

一方、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) で表わされる窒化物半導体LED又は半導体レーザは、その成分変数 x を制御することにより、青色～紫外域の任意の波長の光を放出させることができるが、希土類錯体としてEu錯体を用いた場合には、その波長394、420、465nm付近の励起光を発生するための成分変数 x は0.1～0.5程度となる。

これら両者を組み合わせることにより、発光ダイオードの青色+Eu錯体の赤色との混合光が、また、更にY蛍光体を組み合わせることにより、発光ダイオードの青色+Y蛍光体の黄色+Eu錯体の赤色との混合光が得られる。

一例として、上記構造式(IVe)（ただし、 $\text{Rf1}=\text{Rf2}=\text{CF}_3$ 、 $n2=3$ ）を有するEu(pms)₃錯体（pms=perfluorophenylmethaneパーフルオロフェニルメタン）の発光スペクトルと励起スペクトルを第3図と第4図に示す。第3図に示すように、発光スペクトルは590.8nm、611.6nm及び697nmからなる三つのバンドから形成されている。これら発光バンド間の相対強度比は、金属錯体のホスト材料によって変化させることができるので、オレンジから赤色の色調を制御することが可能となる。一方、第4図の励起スペクトルは、Euの f-f遷移吸収のバンドから成っている。これら f-f遷移は、直接Eu³⁺を光励起するため、配位子やホスト材料の実キャリア励起による劣化の問題が生じない。特に、394nmの励起ピークは急峻で強いバンドである。このため、発光ダイオードとの組み合わせも有効であるが、発光半値幅の狭いInGaN系半導体レーザを用いれば特に有効に波長変換がなされる。現在InGaN系レーザダイオードは、390～410nm帯域の素子で光出力20mWのものが実用化され、出力400mW以上の高出力特性も実験室レベルで報告されている。従って、394nmで発振する高出力半導体レーザとEu³⁺錯体の組み合わせによって超高輝度の赤色発光を実現することができる。このようなデバイスは、照明装置として有効なだけでなく、レーザ励起のディ

スプレー応用としてもインパクトが高い。

一方、340～360nmや370～385nm或いは460～475nm域の吸収帯、或いはその他の波長域のバックグラウンド吸収は比較的ブロードであるので、発光ダイオードとの組み合わせも有効となる。特に、460～475nm域の吸収帯は、現状の白色LEDのInGaN青色発光バンドとほぼ一致しているので、Euの濃度を適度に調整して赤色蛍光体を作製して白色LED上に塗布すれば、青色のうちの一部が赤色蛍光に変換され、色温度を少し下げるとともに、赤色領域の演色性を高めた白色発光スペクトルを実現することができる。

上記Eu³⁺の発光波長域はオレンジ～赤色であったが、上記一般式(I)～(VI)で表される希土類錯体の中心イオンMに他の希土類元素のイオンを配置することにより、種々の色の発光を得ることができる。例えば、Tb³⁺は緑色（励起波長304、280nm；発光波長490、543、580、620nm）、Eu²⁺やCe³⁺は青色を発光するため、これらの錯体を上記透明固体担体に担持させ、それぞれに適合したLEDで励起させることにより、各色の発光装置を作製することができる。

図面の簡単な説明

第1図 YAG蛍光体を塗布した窒化ガリウム系青色LEDからなる白色LED（相関色温度：6500K）のスペクトルと、標準光D₆₅（相関色温度：6504K）のスペクトルのグラフ。

第2図 白色LED及びその他の白色光源の演色評価数の表。

第3図 Eu(pms)錯体の発光スペクトルのグラフ。

第4図 Eu(pms)錯体の励起スペクトルのグラフ。

第5図 中心発光波長394nmのInGaN青色LED上に、Eu(pms)錯体を担持したポリメチルメタクリレート（PMMA）をかぶせ、その透過光のスペクトルを測定した結果のグラフ。

第6図 中心発光波長465nmのInGaN青色LED上にEu(pms)錯体を担持したポリメチルメタクリレート（PMMA）をかぶせ、その透過光のスペクトルを測定した結果のグラフ。

第7図 InGaN青色LEDをYAG蛍光体で覆った白色LED上にEu(pms)錯体をかぶせ、

その透過光のスペクトルを測定した結果のグラフ。

第8図 本発明の一実施例である、Eu錯体を含有するプラスチックケースに青色InGa_N-LED及びYAG蛍光体が封入された発光装置。

第9図 本発明の別の実施例である、半導体レーザとEu錯体含有プラスチックカバーからなる自動車ブレーキランプの概略構成図。

発明を実施するための最良の形態

第5図は、InGa_N紫色LEDの上に上記Eu(pms)₃錯体を担持したポリメチルメタクリレート (PMMA)をかぶせ、その透過光のスペクトルを測定したものである。InGa_N-LEDは、その発光波長の中心が394nmとなるようにその成分変数xを調整したものであり、ねらい通りLEDは390～410nmの範囲で比較的狭い発光ピークを有するが、その中で394nmにおいてEu錯体による急峻な吸収ピークが生じている。また、611nmにEu錯体による大きな発光ピークが現れており、591nm付近においても小さな発光ピークが現れている。この励起光を使用した場合、50～70%程度の高い発光効率が得られる。

また、第6図は、Eu錯体のもう一つの励起光である465nmをカバーするようにInGa_N-LEDの成分変数xを調整し、同様の測定を行った結果である。同様に、LED発光ピークの中でEu錯体による465nmの急峻な吸収ピークが生じており、それによる発光ピークが611nm付近に現れているが、この励起波長による発光効率はそう大きくはないため、591nmのピークはほとんど現れていない。

第7図は、従来の白色LED (InGa_N青色LEDをYAG蛍光体で覆ったもの) の上に上記Eu錯体をかぶせて同様の測定を行った結果である。465nmにおいてEu錯体による吸収ピークが明瞭に認められる。また、その結果として、615nm付近にやや小さい発光ピークが現れている。この図から明らかなように、このようにして作製される発光装置は、従来の白色LEDにおいて欠けていた赤色成分を補った理想的な白色に近いものとなり、それを用いた光源は非常に演色性の高い白色光源となる。これは、手術や商品ディスプレイ等、色識別力或いは演色性が特に必要とされる分野において有用な光源として利用することができる。即ち、本発明に係る発光装置は、医療用照明の分野、美術館やレストラン等における照明の分野、一般家庭

における室内照明の分野等に応用することができる。

この発光装置の具体的形状としては、第 8 図に示すように、従来の砲弾形白色 LED 発光装置と同形状とすることが好ましい。従来の砲弾形白色 LED 発光装置は、InGaN-LED 8 1 上を YAG 蛍光体 8 2 で覆い、砲弾形のエポキシ樹脂パッケージ 8 3 に封入したものであり、砲弾形パッケージ 8 3 は LED の保護とともに、LED から（YAG 蛍光体を通して）発する光を集光するレンズの役割も果たしている。このパッケージ樹脂 8 3 内に上記 Eu 錯体を混入することにより、本発明の一実施例としての発光装置 8 0 となる。このように従来と同一の形状とすることにより、従来より各所で用いられていた白色 LED 発光装置をそのまま本発明に係る発光装置に置き換えることができ、資産継承の大きな経済的効果を挙げることができる。

次に、上記希土類錯体を半導体レーザと組み合わせることにより、上記とは別の特性を持つ発光装置を得ることができる。半導体レーザは、その発光波長の幅が極めて狭い。従って、その発光波長を上記希土類錯体の励起波長と合致させることにより、半導体レーザの光を全て別の波長の光に変換し、希土類錯体の光だけを放射する発光装置とすることができる。

この発光装置の特長は、上記希土類錯体が種々の樹脂等に担持させることができるという点と、その励起手段が軽量・コンパクトな半導体レーザであるという点にある。これは実用上、広い応用範囲を拓くものである。一例として、自動車のブレーキランプ等に使用することが考えられる。

第 9 図に示すように、自動車 9 0 の後部（ブレーキランプの場合）に上記希土類錯体を担持したプラスチックカバー 9 1（レンズとも言う）を設け、その背後に、その励起光と同じ波長を放出する半導体レーザ 9 2 を配置する。すると、ブレーキ 9 3 を踏まない時は透明又は白色等のプラスチックの外観を呈し、ブレーキ 9 3 を踏んだときは半導体レーザ 9 2 が発光して、プラスチックカバー 9 1 により波長変換され、赤色光が自動車 9 0 から後方に発せられるようになる。なお、半導体レーザ 9 2 の前方には、レーザ光を拡散する拡散板（ディフューザ）9 4 を設ける。

よりコンパクトなブレーキランプも考えられる。第 9 図(c)に示すように、上記希土類錯体を担持した平板状プラスチックカバー 9 5 の周囲を反射壁 9 6 で囲み、半導体レーザ 9 7 をその周囲の 1 カ所に取り付け、レーザ光をプラスチックカ

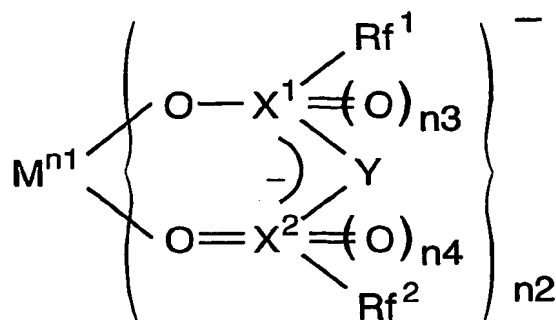
バー 9 5 の平板内で斜め方向に発射させるようにしておく。こうすることにより、レーザ光は周囲の反射壁 9 6 で反射を繰り返し、プラスチックカバー 9 5 内を通過するうちに、そこに担持された希土類錯体で波長変換され、赤色光（他の希土類元素を用いた場合には、青色、緑色等のそれぞれ固有の色の光）がプラスチックカバー 9 5 の表面から放出される。なお、自動車のブレーキランプのように後方のみに光を発する場合には、他の面には反射板を設けておくことが望ましいが、ドアの表示灯等として用いる場合には、両面から光を放出するようにしておいてもよい。

以上、本発明に係る発光装置の一応用例を説明したが、応用例は上記のものに限られない。例えば、店舗等に設置する装飾用のパネルや、パソコン・携帯端末・携帯電話等の液晶表示装置用バックライト又はサイドライト等に使用することも可能である。この他にも、本発明の精神及び範囲内で様々な応用例を考えることが可能である。

請 求 の 範 囲

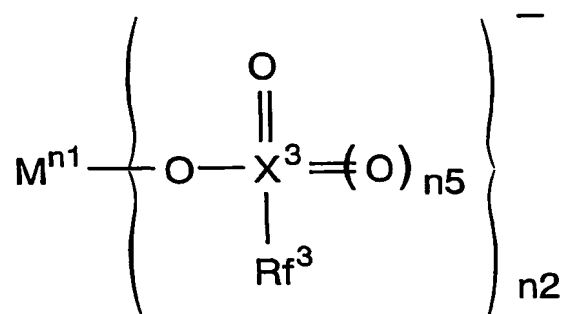
1. 下記構造式を有する希土類錯体群の中の1種又は2種以上を含む透明固体担体と、該錯体の中心イオンのf-f遷移に対応する励起光を発する発光ダイオード又は半導体レーザとを組み合わせたことを特徴とする発光装置。

一般式(I)



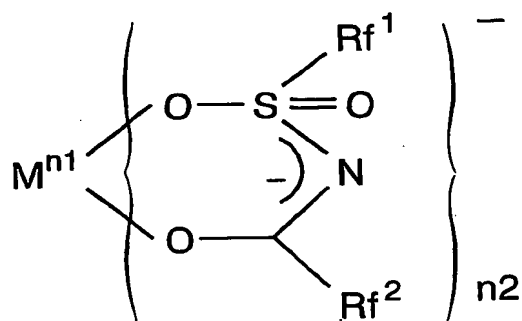
(この式において、Mは希土類原子を示し、n1は2又は3を示す。n2は2、3又は4を示す。Rf¹及びRf²は、同一又は異なって水素原子を含まないC₁~C_nの脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まないヘテロ環基を示し；X¹及びX²は、同一又は異なってIVA族原子、窒素を除くVA族原子、酸素を除くVIA族原子のいずれかを示し、n3及びn4は、0又は1を示す。Yは、C-Z' (Z'は重水素、ハロゲン原子又は水素原子を含まないC₁~C_nの脂肪族基を示す)、N、P、As、Sb又はBiを示す。但し、X¹が炭素原子のときn3は0であり、X²が炭素原子のときn4は0であり、X¹とX²とが同時に炭素原子の場合、Rf¹、Rf²の少なくとも一方は水素原子を含まない芳香族基である。)

一般式(II)



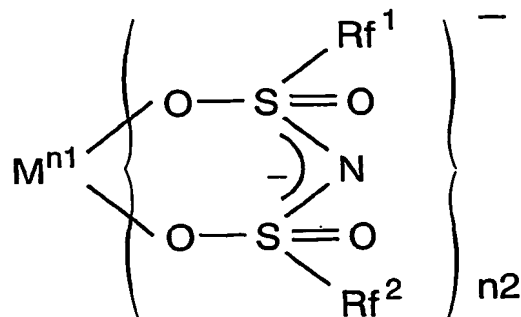
(この式において、M、n1及びn2は前記に定義された通りである。Rf³は水素原子を含まないC₁~C_nの脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まないヘテロ環基を示し；X³は、炭素を除くIVA族原子、窒素を除くVA族原子、酸素を除くVIA族原子のいずれかを示す。n5は0又は1を示す。)

一般式(III)



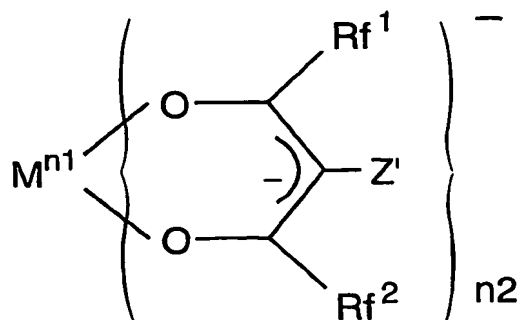
(この式において、M、Rf¹、Rf²、n1及びn2は前記に定義された通りである。)

一般式(IV)



(この式において、M、Rf¹、Rf²、n1及びn2は前記に定義された通りである。)

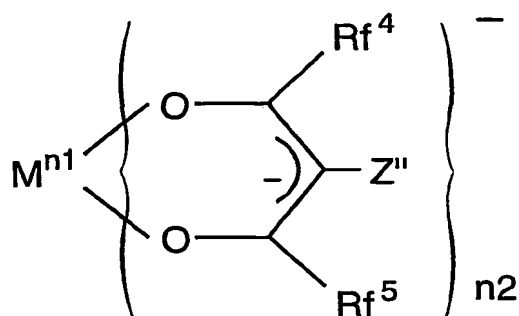
一般式 (V)



(この式において、M、Rf¹、Rf²、n1、n2及びZ'は前記に定義された通りである。

)

一般式 (VI)



(この式において、M、n1及びn2は前記に定義された通りである。Z''は、水素原子又はZ' (Z'は前記に同じ)を示す。Rf⁴及びRf⁵は、同一又は異なって水素原子を含まないC₁~C₂₂の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まないヘテロ環基を示す。)

2. 上記中心イオンがEu³⁺であることを特徴とする請求項1に記載の発光装置

。

3. 上記中心イオンがTb³⁺であることを特徴とする請求項1に記載の発光装置

。

4. 上記中心イオンがEu³⁺であることを特徴とする請求項1に記載の発光装置

。

5. 上記中心イオンがCe³⁺であることを特徴とする請求項1に記載の発光装置

6. 上記発光ダイオード又は半導体レーザが一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) で表される発光層を有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の発光装置。

7. 上記希土類錯体の励起波長が394nmであり、上記発光ダイオード又は半導体レーザの発光波長スペクトルが略394nmにピークを有することを特徴とする請求項2～6のいずれかに記載の発光装置。

8. 上記に加え、YAG蛍光体を組み合わせたことを特徴とする請求項2～7のいずれかに記載の発光装置。

9. 上記透明固体担体が透明樹脂であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の発光装置。

10. 上記透明固体担体が、上記錯体を担持した平均粒径がナノサイズの（ホスト－ゲスト）複合体を含むことを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の発光装置。

11. 上記発光ダイオードを平面上に縦横に配列実装することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の照明装置。

12. 請求項1～10のいずれかに記載の発光装置を使用することを特徴とする自動車ブレーキランプ。

13. 請求項1～10のいずれかに記載の発光装置を使用することを特徴とする装飾パネル。

14. 請求項1～10のいずれかに記載の発光装置をバックライト又はサイドライトとして使用することを特徴とする液晶表示装置。

Fig. 1

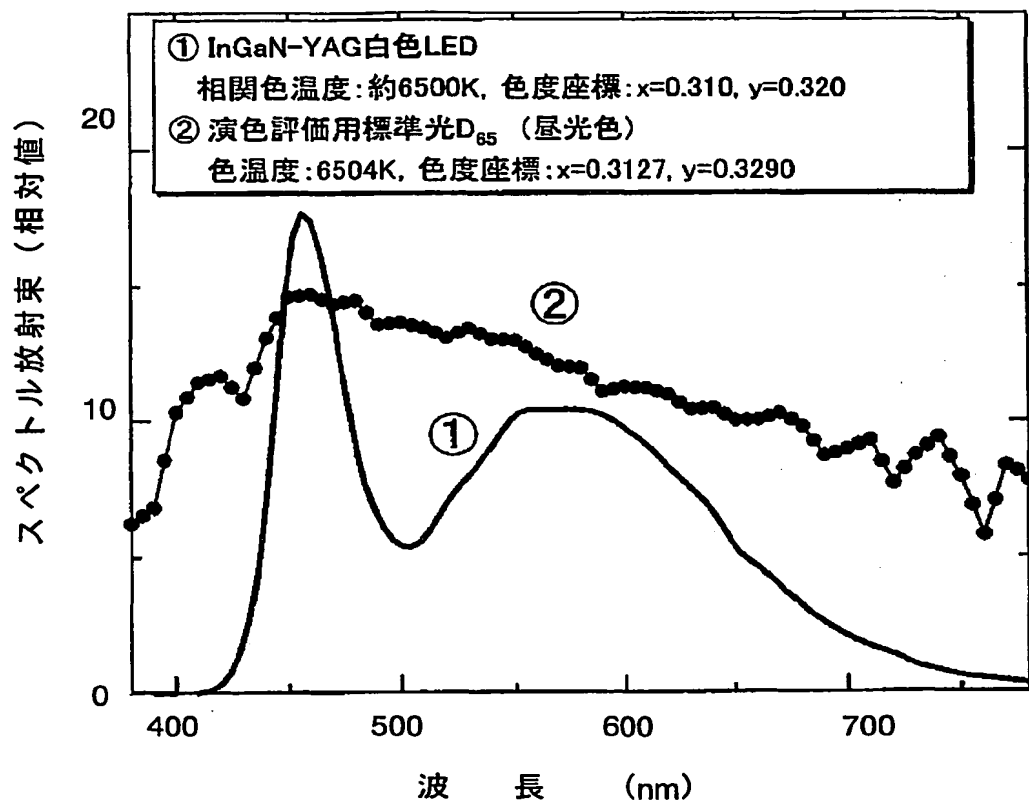


Fig. 2

ランプ種類	色 度		基 準 光 源	平均 演 色 評 価 数 R_g	特 殊 演 色 評 価 数							効 率 [lm/W]
	x	y			赤 R_9	黄 R_{10}	緑 R_{11}	青紫 R_{12}	肌色 R_{13}	木の 葉 R_{14}	日本 人肌 R_{15}	
昼光色 D	0.309	0.339	D6500	77	52	63	68	76	73	96	58	73
白 色 W	0.360	0.366	P4500	69	75	53	51	61	65	95	50	85
天然白色 W-DL	0.361	0.363	P4500	87	54	73	83	78	86	94	86	66
色評価用純正色 W-EDL-50K	0.347	0.361	P5000	98	90	95	98	95	98	98	97	55
InGaN-YAG系 白色LED	0.310	0.320	D6500	87	51	87	73	62	92	98	93	20

Fig. 3

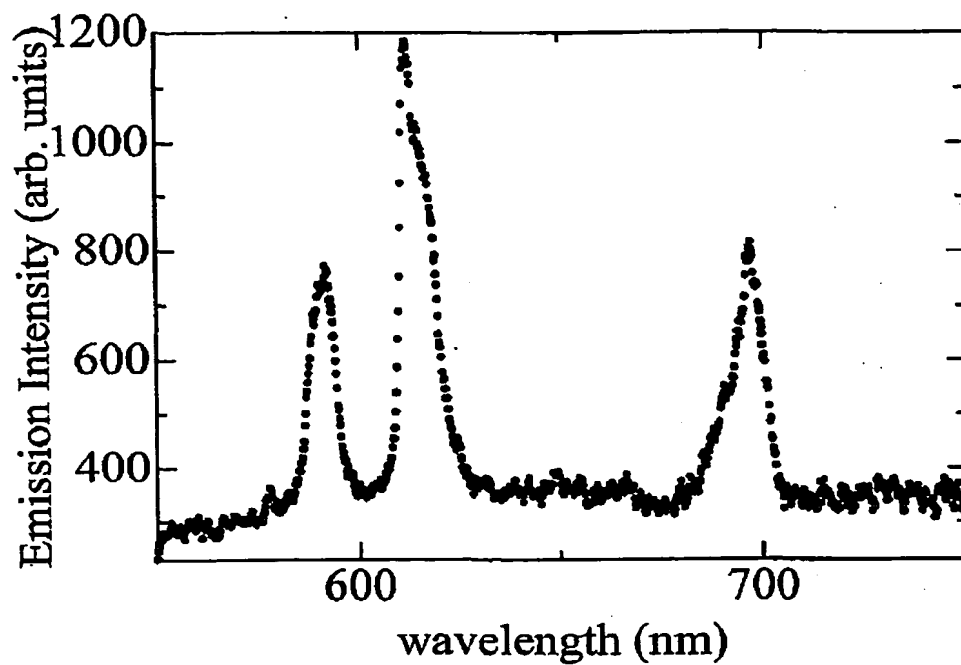


Fig. 4

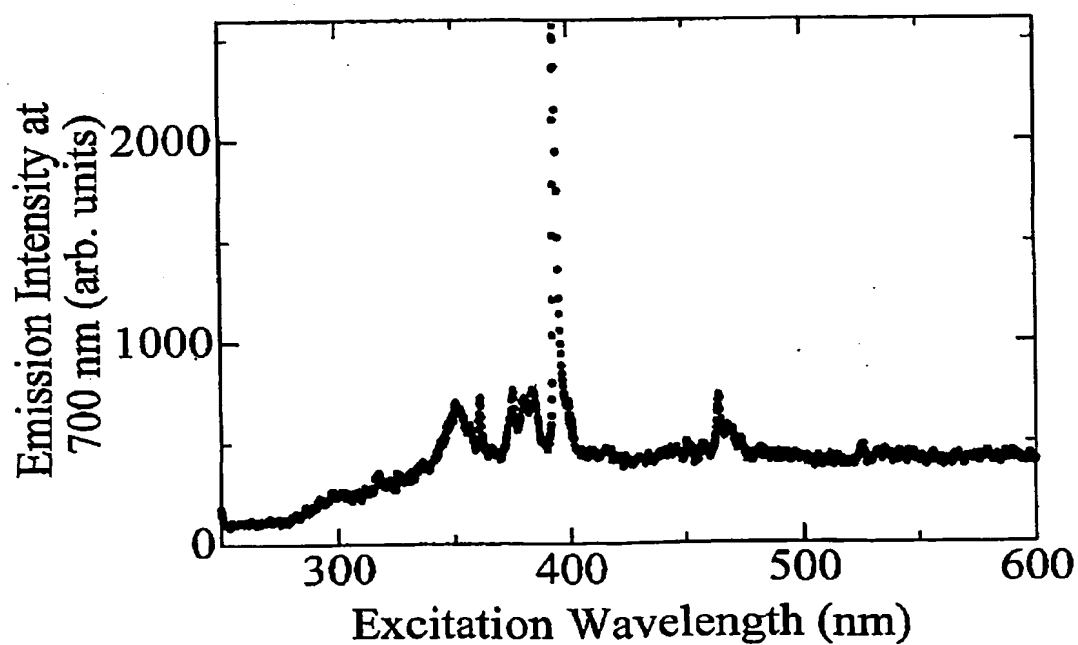


Fig. 5

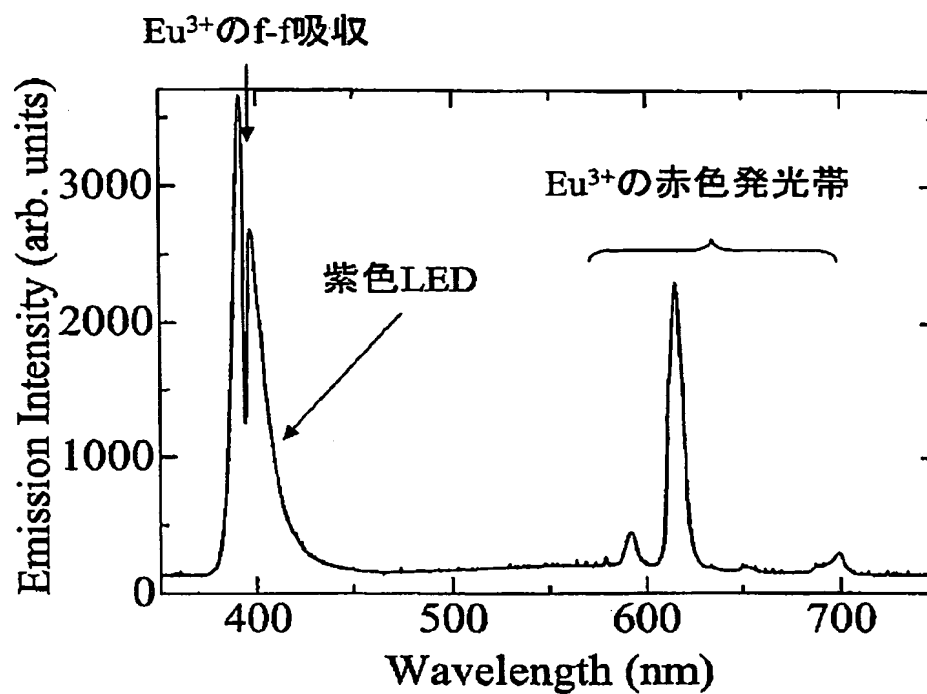


Fig. 6

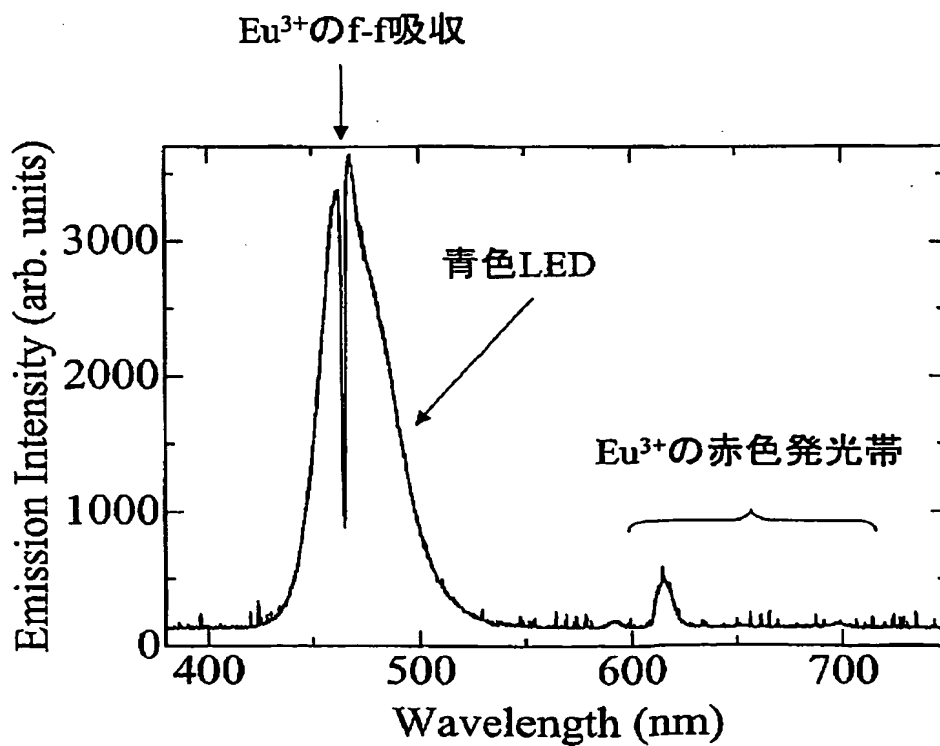


Fig. 7

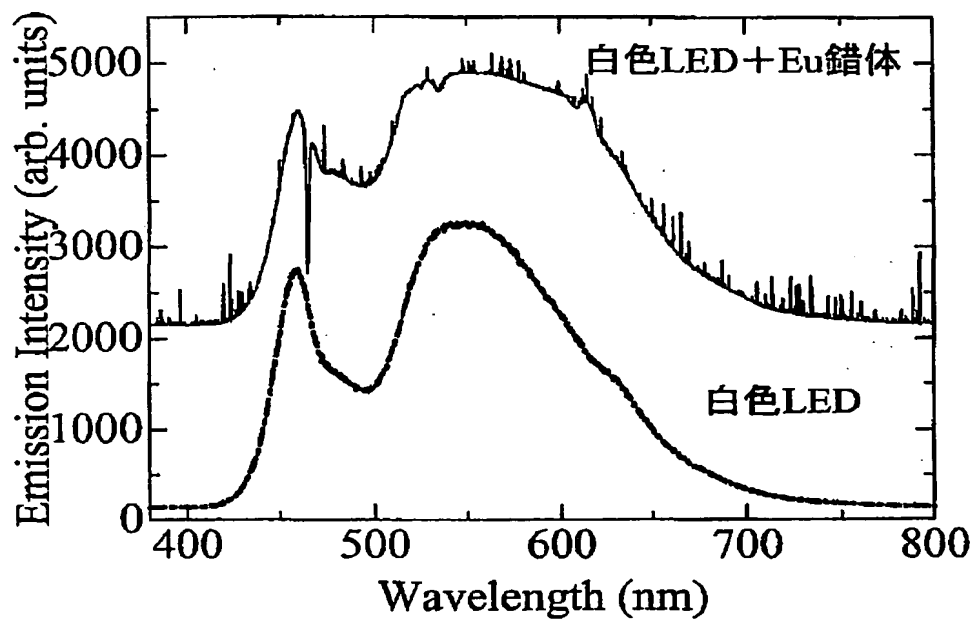


Fig. 8

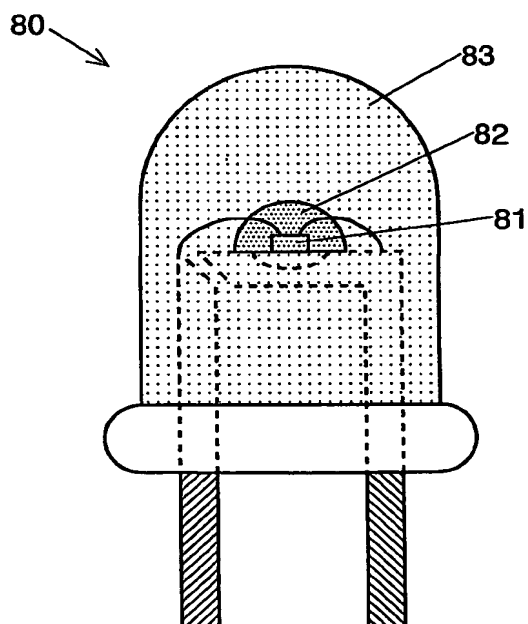
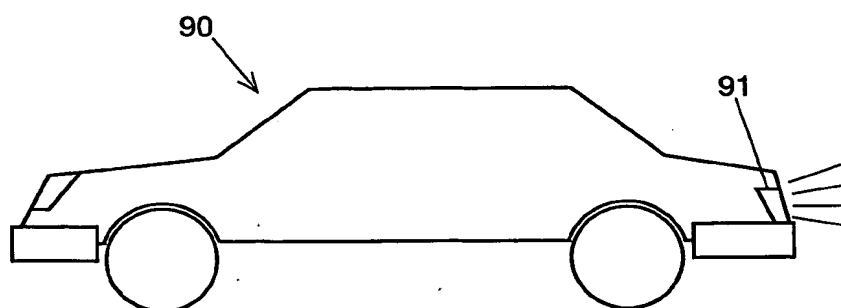
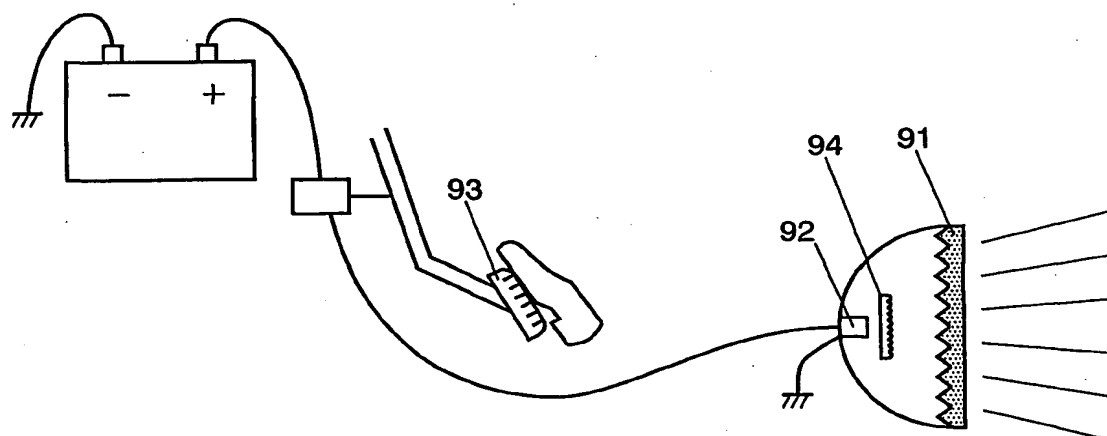


Fig. 9

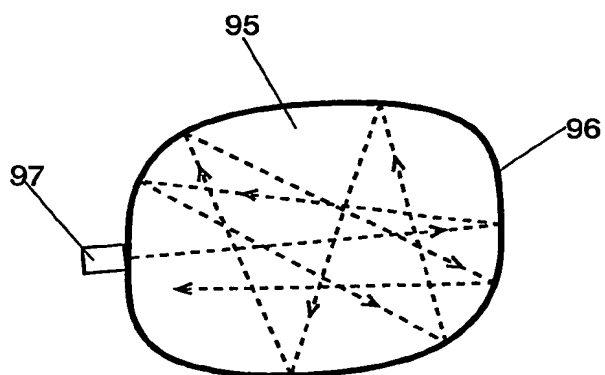
(a)



(b)



(c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/JP02/04349

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ H01L33/00, H01S5/022, C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl⁷ H01L33/00, H01S5/00-5/50, C09K11/00-11/89

 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	GB 2347018 A (Hewlett Packard Co.), 23 August, 2000 (23.08.00), Full text; all drawings & DE 19962765 A1 & US 6351069 B1 & JP 2000-244021 A	1-9, 11-14 10
Y A	US 6051925 A (U.S. Phillips Corp.), 18 April, 2000 (18.04.00), Page 2, left column, line 48 to right column, line 65 Full text; all drawings & US 6084250 A & JP 12-509912 A & JP 12-511586 A & DE 019576360 A & DE 019802046 A & WO 98/39806 A1 & EP 0907970 A & EP 0907971 A	1-7, 9, 11-14 8, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
 09 August, 2002 (09.08.02)

 Date of mailing of the international search report
 27 August, 2002 (27.08.02)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04349

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 98/40388 A1 (New Japan Chemical Co., Ltd.), 17 September, 1998 (17.09.98), Full text; all drawings Full text; all drawings & JP 10-539429 A & US 6300481 B1 & EP 970959 A1 & AU 9861214 A & AU 724151 B & CN 1249754 A & TW 391949 A & KR 2000076120 A	1-9, 11-14 10
Y A	JP 11-080165 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 26 March, 1999 (26.03.99), Full text; all drawings Full text; all drawings (Family: none)	1-9, 11-14 10
Y	JP 61-078003 A (Koito Manufacturing Co., Ltd.), 21 April, 1986 (21.04.86), Figs. 1 to 3 (Family: none)	11-13
Y	US 5711592 A (Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisya), 27 January, 1998 (27.01.98), Figs. 1 to 8 & JP 08-124408 A	12
Y	JP 06-224474 A (Rohm Co., Ltd.), 12 August, 1994 (12.08.94), Figs. 1 to 7 (Family: none)	11, 13, 14

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/04349

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ H01L33/00, H01S5/022, C09K11/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ H01L33/00, H01S5/00-5/50, C09K11/00-11/89

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	GB 2347018 A (Hewlett Packard Company) 2000.08.23 全文, 全図 全文, 全図 &DE 19962765 A1 &US 6351069 B1 &JP 2000-244021 A	1-9, 11-14 10

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.08.02

国際調査報告の発送日

27.08.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 金高 敏康



2K 9712

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	US 6051925 A (U.S. Phillips Corporation) 2000. 04. 18 第2頁左欄第48行～右欄第65行 全文、全図 &US6084250 A &JP12-509912 A &JP12-511586 A &DE019576360 A &DE019802046 A &WO98/39806 A1 &EP0907970 A &EP0907971 A	1-7, 9, 11-14 8, 10
Y A	WO 98/40388 A1 (新日本理化学株式会社) 1998. 09. 17 全文、全図 全文、全図 &JP 10-539429 A &US 6300481 B1 &EP 970959 A1 &AU 9861214 A &AU 724151 B &CN 1249754 A &TW 391949 A &KR 2000076120 A	1-9, 11-14 10
Y A	JP 11-080165 A (新日本理化学株式会社) 1999. 03. 26 全文、全図 全文、全図 ファミリーなし	1-9, 11-14 10
Y	JP61-078003 A (株式会社小糸製作所) 1986. 04. 21 第1-3図 ファミリーなし	11-13
Y	US 5711592 A (Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisya) 1998. 01. 27 第1-8図 &JP 08-124408 A	12
Y	JP 06-224474 A (ローム株式会社) 1994. 08. 12 第1-7図 ファミリーなし	11, 13, 14